

5ZrSiO₄-xCaCO₃ 혼합계에서 CaCO₃ 첨가량이 CaZrO₃와 m-ZrO₂의 합성 및 미세구조변화에 미치는 영향

김재원 · 이재언 · 조창용* · 이재현 · 정연길[†]

창원대학교 재료공학과
*한국기계연구원 내열재료그룹

Influence of Addition Amount of CaCO₃ on the Synthesizing behavior and Microstructural Evolution of CaZrO₃ and m-ZrO₂ in 5ZrSiO₄-xCaCO₃ Mixture System

Jae-Won Kim, Jae-Ean Lee, Chang-Yong Jo*, Je-hyun Lee and Yeon-Gil Jung[†]

Department of Materials Science and Engineering, Changwon National University
#9 Sarim-dong, Changwon, Kyungnam 641-773, KOREA

*High Temperature Materials Group, Korea Institute of Machinery and Materials
#66 Sangnam-dong, Changwon, Kyungnam 641-010, KOREA

(2003년 6월 10일 받음, 2003년 8월 27일 최종수정본 받음)

Abstract Synthesizing behavior and microstructural evolution of CaZrO₃ and m-ZrO₂ in a thermal reaction process of ZrSiO₄-xCaCO₃ mixtures, where x is 7 and 19, were investigated to determine the addition amount of CaO in CaO:ZrO₂:SiO₂ ternary composition. CaZrO₃-Ca₂SiO₄ precursor prepared by the mixture of ZrSiO₄ and CaCO₃ in aqueous suspending media was controlled to the acidic (pH≈4.0) condition with HCl solution to enhance the thermal reaction. The addition amount of dispersant into the ZrSiO₄-xCaCO₃ slip increased with increasing mole ratio of CaCO₃, which was associated with the viscosity of slip. Decarbonation reaction was activated with an increase of the addition amount of CaCO₃, showing different final temperatures in ZrSiO₄-7CaCO₃ and ZrSiO₄-19CaCO₃ mixtures as about 980 and 1160°C, respectively, for finishing decarbonation reaction. The grain morphology was changed to spherical shape for all samples with an increase of sintering temperature. The grain size and phase composition of the synthesized composites depended on the mixture ratio of ZrSiO₄ and CaCO₃ powders, indicating that the main crystals were m-ZrO₂ (≤3 μm) and CaZrO₃ (≤7 μm) in ZrSiO₄-7CaCO₃ and ZrSiO₄-19CaCO₃ mixtures, respectively.

Key words thermal reaction, Zircon(ZrSiO₄), Calcium carbonate(CaCO₃), synthesis, microstructure

1. 서 론

산업의 발전과 철강에 대한 사용 환경의 변화는 철강 제품에 있어서 고품질화에 대한 요구를 증대시키고 있으며, 제조공정에서 진공 탈 가스화 같은 정련조업의 도입이 활발히 진행되고 있다. 이와 함께 가혹한 조업조건에 대응하기 위한 우수한 내화물에 대한 요구가 증대되고 있으며, 이를 위해 고온용 내화물에 대한 관심과 함께 폭넓은 연구가 진행되어왔다.^{1,2)} 최근 연구되고 있는 CaO-ZrO₂-SiO₂계에 속하는 칼시아(CaO)와 지르코니아(ZrO₂)계 내화물은 구조적인 단일재료 또는 낮은 열팽창성의 유리 세라믹 광택제와 같은 산업적 분야뿐만 아니라 고온 내화물 응용성에 있어 우수한 장점을 가지고 있다.³⁾

그러나 칼시아계 내화물은 공기 중의 수분과 쉽게 반응하여 수화반응을 일으키며, 수화반응은 부피변화를 동반하게 되고 그 결과로 균열과 파괴가 쉽게 일어난다. 또한 이러한 수화현상 때문에 칼시아계 내화물은 습식공정에 있어서의 문제점과 장기간의 보관에 있어 어려움이 많아 내화물 제조공정에 있어 사용상의 많은 제약이 따른다. 따라서 고온용 내화재료의 제조에 있어서 CaO의 전구물질 공급원으로 칼싸이트(CaCO₃)의 활용이 제시되었으며, 이는 지르콘(ZrSiO₄)과 함께 고온 내화재료로서 활용가능성이 있다. 특히, CaCO₃는 철강산업에 있어서 용선의 탈황제로 사용되고 있으며, 몰타르, 회반죽, 내화물, 유리, 첨가제 등의 물질에 용제로써도 사용되며, 더욱이 화학 산업에서 핵심적인 주요 물질로 사용되고 있다.⁴⁻⁶⁾ 이러한 CaCO₃과 같은 천연광물의 사용은 제조비용 절감과 CaO계 고온 내화재료로써 그 활용이 기대되며, 절연재료와 고온 구조용 재료로써의 활용성의 확대가 기대된다.

[†]E-Mail : jungyg@changwon.ac.kr

한편, CaO-ZrO₂-SiO₂계 상태도는 잘 알려져 있지만,⁷⁻⁹⁾ ZrO₂와 CaZrO₃의 존재는 광학적 그리고 기계적 특성뿐만 아니라 유리의 화학적 저항성을 향상시켜줌에도 불구하고 상태도 내의 조성에서 유리물질 형성을 위한 조성과 그 이용 가능한 조성에 대해 조직적으로 연구되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 ZrSiO₄-xCaCO₃의 열적인 분해 및 반응에 의해 m-ZrO₂, CaZrO₃ 등과 같은 고온 안정상인 세라믹 복합분말의 형성거동과 미세구조 변화를 관찰하였으며, 고온 내화재료로서의 활용가능성에 대해 고찰하였다. 이를 위해 두가지의 조성비로 준비된 xCaO:ZrO₂:SiO₂의 3원계 조성에 대한 CaO의 최적 첨가량을 결정하고, ZrSiO₄와 CaCO₃의 혼합비가 CaZrO₃와 m-ZrO₂의 합성거동과 미세구조변화에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. 출발물질 및 제조

본 연구에서 출발물질은 지르콘(ZrSiO₄, #200mesh, Milled Zircon, ELF ATOCHEM CO., USA)과 미세하게 분쇄된 칼싸이트(CaCO₃, SEALIME TECH CO., LTD, KOREA)를 사용하였다. ZrSiO₄와 CaCO₃의 특성은 입도분석기(Mastersizer E, Malvern Instruments, Ltd., Worcestershire, UK) 및 X-선 형광분석기(XRF, PW 2400, Philips, Netherlands)로 측정하였으며, 그 결과는 Table 1에서 나타내었다. CaO-ZrO₂-SiO₂의 3원계 상태도(Fig. 1)에 기초하여 본 연구에서 선택한 5ZrSiO₄-x

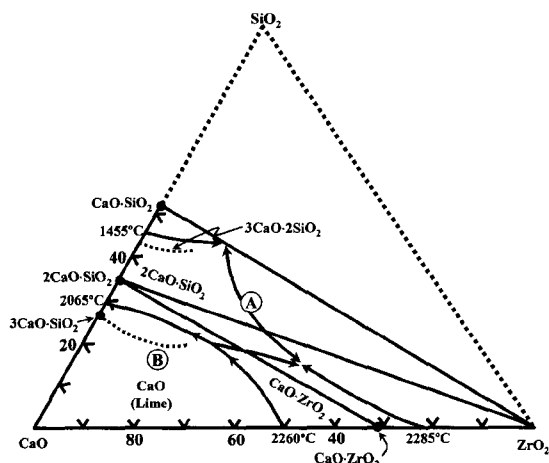


Fig. 1. Phase diagram of CaO-ZrO₂-SiO₂. (A) and (B) denote 5ZrSiO₄-7CaCO₃ and 5ZrSiO₄-19CaCO₃, respectively.⁷⁾

Table 1. Characteristics of starting materials.

Starting material	Specific Surface Area (m ² /g)	Medium Particle Size D [v, 0.5] (μm)	(wt%)							
			ZrSiO ₄	CaCO ₃	HfO ₂	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	SrO	Cl	SO ₃
Zircon (ZrSiO ₄)	0.09	13.36 μm	97.65 (±0.2)	-	1.51 (±0.03)	0.69 (±0.01)	0.16 (±0.001)	-	-	-
Calcium carbonate (CaCO ₃)	2.63	1.53 μm	-	99.41 (±0.1)	-	-	-	0.15 (±0.001)	0.31 (±0.005)	0.04 (±0.005)

CaCO₃ [x = 7, 19]의 각 조성에서 CaO-ZrO₂-SiO₂의 조성 조합비는 Table 2에서 나타내었다.

출발조성인 5ZrSiO₄-xCaCO₃ [x = 7, 19] 혼합분말은 균일한 열적반응을 위해 수계매체에서 음이온 계면활성제를 이용하여 분산시켰다. 음이온계 분산제인 Daxad 32 [poly(methacrylic acid), 25%, Hampshire Chem. Co., USA]는 사용분말에 대한 무게비로 첨가하였으며, 일정한 ZrSiO₄에 대하여 CaCO₃ 첨가량을 달리함에 따라 유기 첨가제의 농도를 달리하였다. 또한 초기 혼합 슬러리의 균일한 혼합성¹⁰⁾과 5ZrSiO₄-xCaCO₃의 열적반응속도를 증가시키기 위하여 hydrochloric acid(HCl)용액으로 xCaCO₃의 표면을 활성화시켰다. 이때 전체 슬립은 산성(pH≈4.0) 영역으로 조절되었다. 최종적으로 제조된 슬립의 허용 점도영역은 성형공정시 주입성을 고려하여 ≤ 1000 mPa·sec (at 20 sec⁻¹) 이내로 제어하였으며, 제조된 슬립의 분산특성은 수용액 매체에서 어트리션 밀(attrition milling)과 숙성(aging) 과정을 거친 후 점도계 (Rheometer, RS75, Haake, Karlsruhe, Germany)를 이용하여 상온(25°C)에서 점도를 측정하여 평가하였다. 세라믹 슬립의 점도는 슬립의 주입성, 슬립의 분산 등을 평가할 수 있는 중요한 특성으로 Einstein식¹¹⁾에 의해 구하였다. 준비된 최종 분산 슬러리를 석고몰드에서 슬립캐스팅(slip-casting) 하였으며, 성형체를 건조기에서 120°C로 유지한 후 24시간동안 건조하였다.

2.2. 특성평가

5ZrSiO₄-xCaCO₃ 혼합물의 열분해 거동과 상전이 온도를 관찰하기 위해 건조 성형체를 미분으로 분쇄한 후, TG/TDA (TG/DTA, SDT2960, TA Instrument, USA)를 이용하여 대기분위기에서 승온속도 5°C/min로 하여 1300°C까지 열분석을 실시하였다. 건조된 분말 및 1000~1300°C 온도범위에서 3시간동안 열처리된 분말들은 회절 각(2θ)이 10~70° 영역에서 X-선 회절분석기 (XRD, Philips, X-pert MPD, PW 3040, Netherlands)를 이용하여 열처리된 시편들의 온도에 따라 형성되는 최종 결정상을 확인하였다. 열분석 결과를 기초로 하여 슬립캐스

Table 2. Experimental composition (mol%) of the ZrSiO₄-CaCO₃ powder mixtures.

Sample	CaO	ZrO ₂	SiO ₂
(A) (5ZrSiO ₄ -7CaCO ₃)	41.18	29.41	29.41
(B) (5ZrSiO ₄ -19CaCO ₃)	65.52	17.24	17.24

팅 성형체를 건조한 후 알루미늄아 덮개를 가지는 순도 99% 이상의 치밀한 알루미늄아 도가니에 넣어 대기분위에서 승온속도 3°C/min로 700°C에서 1시간 유지하였으며, 그 다음 승온속도 5°C/min로 700°C에서 1500°C의 온도 온도범위까지 3시간동안 열처리한 후 로냉하였다. 이러한 조성비에 따른 소결체에 대한 미세구조와 결정상의 성분조사는 각각 주사전자현미경(SEM, S-2700, Hitachi, Japan)과 EDX(energy dispersive X-ray analyzer, JSM-5800, JEOL)로 관찰하였으며, 열처리 시편에서 형성된 결정상의 평균 크기는 LIM(line intersection method) 방법으로 측정하였다.¹²⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 출발물질 및 슬립 제조

ZrSiO₄와 CaCO₃ 분말의 입도분포를 레이저 산란법으로 측정되었으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. CaCO₃ 분말의 입도분포는 중심입자 [D(v, 0.5)]가 1.5 μm인 단일분포를 가지며, CaCO₃ 입자의 부피백분율이 10% [D(v, 0.1)]일 때 평균 입자크기는 0.7 μm로 구성되어있다. ZrSiO₄ 분말의 입도분포는 미세한 입자와 큰 응집 입자로 구성된 이중분포 (bimodal distribution)를 보여주며, 중심입자 [D(v, 0.5)]가 약 13.4 μm로 나타났다. 이러한 결과로서 혼합물은 매우 미세한 CaCO₃ 입자와 상대적으로 큰 ZrSiO₄ 입자에 의해 구성되어 있음을 알 수 있다.

고농도 다성분계 세라믹 슬립의 분산거동을 고찰하기 위해 5ZrSiO₄-xCaCO₃ 혼합조성과 분산제 첨가량이 점도 거동에 미치는 영향을 Fig. 3에 나타내었다. 분산제의 첨가량을 달리하였을 경우, 동일 슬립조성내의 최적분산제 동, 즉, 가장 낮은 점도 값은 5ZrSiO₄-7CaCO₃의 혼합계에서 1.0wt%, 5ZrSiO₄-19CaCO₃의 혼합계에서 2.0wt%로 나타났으며, 분산제 첨가량은 xCaCO₃ 첨가비가 증가할수록 증가하였다. 즉, 전체 혼합조성의 동일한 고형분량 (solid loading)에 대해서 xCaCO₃의 몰비가 증가할수록 적정 분산제 첨가량과 점도 값은 증가함을 알 수 있었

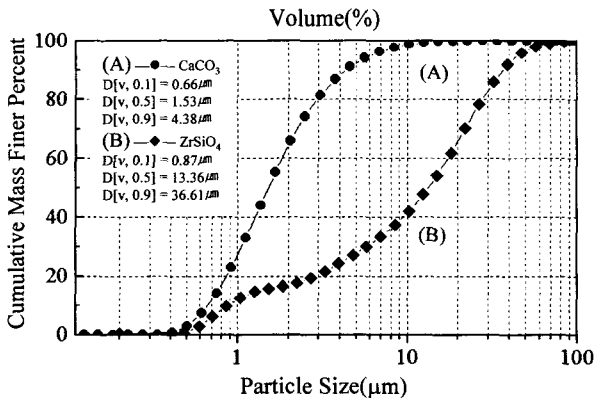


Fig. 2. Particle size distribution of the raw materials: (A) CaCO₃ and (B) ZrSiO₄.

다. 이러한 결과는 다성분계 세라믹 입자의 혼합조성 내에서 xCaCO₃의 조성비의 증가에 따라 수용액 매체에서 ZrSiO₄과 CaCO₃와의 표면전하의 차이에 의한 것이다. 이와 함께 CaCO₃ (1.5 μm) 입자는 ZrSiO₄ (13.3 μm) 입자에 비해 비표면적이 상대적으로 크므로 ZrSiO₄에 비해 CaCO₃ 입자의 조성비가 증가할수록 수계 매체에서 분산이 용이하지 못하게 된다. 따라서 Fig. 3(A)에서 보는 바와 같이 CaCO₃ 입자의 조성비가 증가할수록 고분

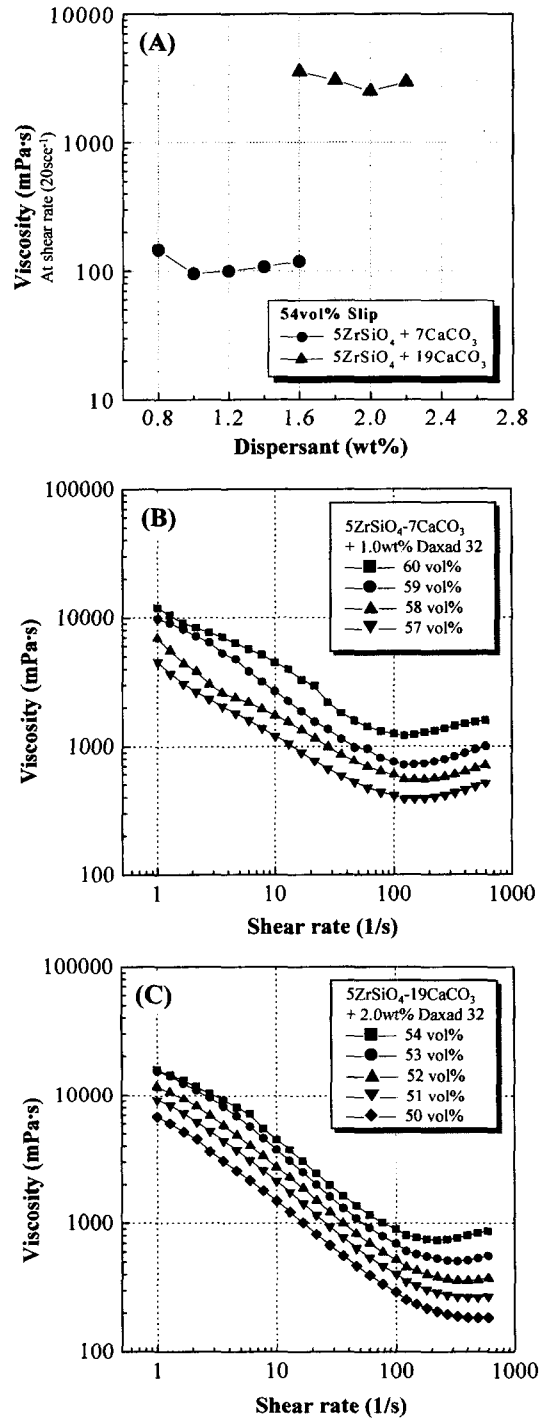


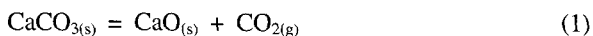
Fig. 3. Variation of apparent viscosity of each slip with different amount of dispersant and solid loading in the 5ZrSiO₄-xCaCO₃ system.

자 전해질의 흡착량이 증가하기 때문에 적정 분산제 함량 또한 증가하는 것으로 사료된다. 또한 모든 슬립에서 최적 분산제 함량을 초과하였을 때 오히려 점도가 증가하는 정전기/입체적 안정화(electrosteric stabilization) 현상을 보였다. 이는 음이온으로 해리된 고분자 전해질에 의한 정전기적 반발력(electrostatic repulsion)과 용액 중에 잔류하는 염이 해리된 고분자 전해질 사이에서 보호막(shielding) 효과를 이루어 중합체가 고리(loop)를 형성하는 입체적 안정화(steric stabilization)의 복합작용인 정전기/입체적 안정화 효과에 의한 것으로 알려져 있다.¹³⁾ 또한, 슬립 캐스팅 공정 중 슬립의 주입성을 고려한 적정 점도영역을 선택하기 위해 최적 분산제 함량을 제한한 조건으로 다양한 고품분량의 슬립을 제조하여 점성거동을 고찰하였으며, 그 결과를 Fig. 3(B 및 C)에 나타내었다. 본 연구에서는 성형공정 시 주입성을 고려하여 $\leq 1000 \text{ mPa} \cdot \text{sec}$ (at 20 sec^{-1}) 이내로 슬립의 허용 점도영역을 산정하였으며, 이를 고려한 최적 고품분량은 57 vol% (5ZrSiO₄-7CaCO₃) 및 50vol% (5ZrSiO₄-19CaCO₃)을 알 수 있었다. 고농도로 분산된 세라믹 입자는 성형공정시 높은 성형밀도를 가지는 균일한 성형체의 제조를 가능케 하여 소결특성을 향상시킨다.¹³⁾ 특히, 본 연구에서 고농도 다성분계 세라믹 입자의 분산은 열처리공정 중에 5ZrSiO₄-xCaCO₃ 혼합조성의 균일한 열적반응(thermal reaction)을 부여할 수 있을 뿐만 아니라, 열적반응에 의해 균일한 분산 세라믹 복합체의 제조를 가능케 한다.

3.2. 열적 분석(TG/DTA)

CaCO₃의 열분해 연구에 있어서 TG/DTA에 의한 혼합물의 열분석이 가장 널리 이용되어 왔으며, 이에 대한 많은 연구결과가 보고되어 있다.¹⁴⁻²⁰⁾ 본 연구에서도 건조한 시료 (5ZrSiO₄-xCaCO₃) 내에 존재하는 유기물의 하소(burn-out) 및 결정화 온도영역을 관찰하기 위해 열중량 분석(TGA) 및 시차열분석(DTA)을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 5ZrSiO₄-xCaCO₃ 균일한 혼합물의 열분석 결과, 200°C 이하의 온도에서 나타나는 날카로운 흡열 피크들은 물리적으로 흡착된 미량의 H₂O의 증발에 의한 것이며,²¹⁾ 200~400°C 영역에서 나타나는 넓은 발열 피크는 화학적으로 흡착된 미량의 H₂O와 첨가된 유기고분자 분산제의 열분해에 의한 것과 pH 조절 첨가제인 HCl와 CaCO₃와의 반응 후에 생성될 수 있는 Cl_{2(g)}의 열분해에 의한 것으로 예측된다.

CaCO₃ 열분해는 800°C 이하의 열처리 온도에서 solid/solid 계면반응에 의해 윗속되는 반응으로써 다음과 같이 표시된다.²²⁾



일반적으로 CaCO₃의 DTA 결과는 약 600~735°C영역에서 흡열 피크가 발생하며, 이는 대기(낮은 CO₂압력)하에서 CaCO₃의 열분해에 의한 것으로 알려져 있다. 특

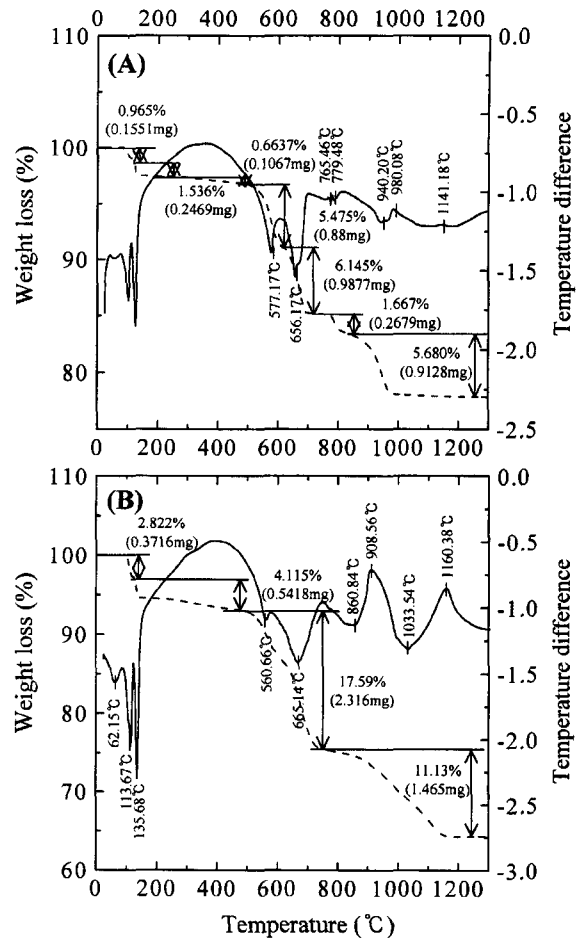


Fig. 4. Differential thermal analysis(DTA) and thermogravimetric analysis (TGA) plots of each sample at heating rate of 5°C/min: (A) 7CaCO₃-5ZrSiO₄ (pH ≈ 4.0) and (B) 19CaCO₃-5ZrSiO₄ (pH ≈ 4.0).

히, CaCO₃의 하소 온도는 600~1000°C가 일반적이며, 이때 CaO와 CaCO₃의 명확한 경계면 사이에서 열분해에 의해 CO₂와 CaO의 생성물이 발생된다.²³⁾ 그러나 본 연구에서의 TG/DTA결과는 기존 알려져 있던 연구결과와는 다소 상이한 결과를 보여주고 있다. 즉, 단일상의 CaCO₃ 열분해 거동과 ZrSiO₄ 및 CaCO₃를 포함한 2성분계 혼합상에서의 열분해 거동은 많은 차이를 보여주고 있다. Fig. 4의 DTA결과에서 보는 바와 같이, 5ZrSiO₄-xCaCO₃ 혼합조성 내에 균일하게 분산되어 있는 CaCO₃ 열분해 온도는 560~670°C로 예상되지만 각 시료의 TGA 분석결과 완전한 열중량 감소는 시료 (A)에서 약 980°C, 그리고 시료 (B)에서 약 1160°C에서 비로소 완전하게 종료됨을 알 수 있다. 이때 각 시료의 DTA결과에서 발열 피크 강도는 CaCO₃첨가량이 증가할수록 증가한 것으로 나타났다. 결과적으로 CaCO₃첨가량이 증가할수록 5ZrSiO₄-xCaCO₃ 혼합조성에서의 완전한 열분해 온도는 상승함을 알 수 있다.

출발물질의 혼합 조성 중 ZrSiO₄은 1675°C 이하의 온도에서는 열분해와 어떠한 구조적인 상전이가 일어나지 않는다.²⁴⁾ 그러나, 출발 물질 내에 불순물의 존재 (e.g.,

CaCO₃)는 열적 분해 온도를 낮출 수 있다.²⁵⁾ 즉, CaCO₃와 ZrSiO₄과의 열적반응은 우선적으로 CaCO₃의 열분해에 의해 CO_{2(g)}와 CaO_(s)의 생성물이 발생하게 되며, 이때 CaO와 ZrSiO₄와의 경계면 사이에서 Ca²⁺는 ZrSiO₄ 상으로 확산되어지며, Si⁴⁺와 Zr⁴⁺는 CaO로 확산된다. 이러한 반응은 서로 다른 화합물의 형성을 낳게 되며 반응조건에 의존한다.²⁶⁾ 한편, Figs. 4(A) 및 (B) 시료에서 완전한 열 중량감소온도가 CaCO₃의 함량이 증가함에 따라 각각 980°C 그리고 1160°C로 다르게 나타난 것은 CaCO₃의 완전한 열분해 온도가 1000°C 이하로 알려져 있기도 하지만, 일반적으로 CaCO₃ 열분해 온도는 800°C 이하에서 완료되므로 단순한 CaCO₃ 열분해 과정에 의한 것만은 아닌 것으로 사료된다. 따라서 Fig. 4의 시료에서 열중량 감소가 각각 980°C 및 1160°C의 높은 소성온도 영역에서 완전히 종료된 것은 다음과 같이 두 가지 메커니즘에 의한 것으로 설명할 수 있다.

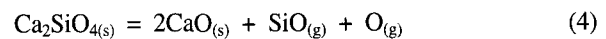
첫째, J. Ewing²⁷⁾ 등에 의하면 낮은 CO₂ 분압 하에서 CaCO₃의 분해에 의해 생성된 CaO는 CaCO₃와 거의 같은 크기를 가지며 기공들이 많이 형성되어 비표면적이 상대적으로 증가하였으며, CaCO₃의 부분 분해에 의해 생성된 CaO는 활성(active) CaO로서 X-선 회절 분석시 피크가 거의 나타나지 않을 정도로 무질서(disorder)하다고 보고하였다. 출발조성 내에 xCaCO_{3(s)}의 첨가량이 많아질수록 소성 중 CO_{2(g)}의 탈카보네이트화(decarbonation) 반응시간과 CO_{2(g)} 발생량은 증가하게 된다. 특히, 초기 복합성형체 내에 존재하는 CaCO_{3(s)}는 pH 조절에 의해 형성된 활성화된 층을 이루고 있으며, 열처리 시에 CaCO_{3(s)} 입자내부의 비활성화된 CaCO_{3(s)} 층에 비해 입자 외부의 표면에너지가 매우 크므로 ZrSiO_{4(s)}와의 표면 반응속도는 증가하게 될 것이다. 한편, 5ZrSiO_{4-x}CaCO₃ 복합물 내에서 CaCO_{3(s)}의 첨가량이 증가할수록 pH 조절에 의해 활성화된 표면층은 많아져 ZrSiO_{4(s)}으로 Ca²⁺의 확산이 활발히 일어나 ZrSiO_{4(s)}와의 표면반응에 의해 CaO-ZrO₂-SiO₂계 등과 같은 저융점 유리질상은 더욱 증가하게 될 것이다. 따라서 Fig. 4(A) 시료에 비해 Fig. 4(B) 시료가 ZrSiO_{4(s)}와의 표면반응에 의한 유리질 층의 형성이 더욱 많을 것으로 판단된다. 이러한 과량의 유리상(혹은 유리질 층)은 비활성화된 잔류 CaCO_{3(s)}를 일시적으로 고립화시킬 것으로 예상되며, 부분적으로 고립화된 비활성 CaCO_{3(s)}의 완전한 탈카보네이트 반응을 위해 더 많은 소성시간 또는 소성온도가 요구될 것으로 사료된다. 따라서 CaCO_{3(s)}의 첨가량이 증가할수록 비활성 잔류 CaCO_{3(s)}는 Fig. 4(A)에 비해 Fig. 4(B)의 시료에서 CO_{2(g)}의 탈카보네이트화 반응시간과 CO_{2(g)} 발생량은 증가하게 된 것으로 판단된다.

둘째, 5ZrSiO_{4-x}CaCO₃ 계에서 CaCO_{3(s)}의 첨가량이 증가할수록 활성 CaO의 양은 증가되며, Ca²⁺는 ZrO₂-SiO₂으로의 확산 및 Si-O-Si 결합을 끊어 일시적으로 Si 또는 Si-O와 같은 해리 자리(dissolution site) 혹은 양을 증가시키는 동시에, 해리 된 Si 등과 같은 환원제의 산

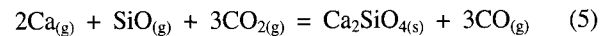
화반응을 수반함으로써 2CaO·SiO₂ 등과 같은 저융점 칼슘 실리케이트(calcium silicate) 유리상과 CO_(g) 등의 반응물이 생성될 수 있다. 즉, 800°C 이상의 열처리 동안 Ca-O-CO₂ 계에서는 Ca_(g)의 분압(partial pressure)이 상승하게 되어 아래의 반응식과 같이 유도될 수 있다.



한편, Ca-O-Si 계에서 열처리 온도가 증가할수록 SiO_(g)의 분압은 상승하게 되며, 그 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



결과적으로, 식 3으로부터 유도된 CO_{2(g)}는 Ca_(g)와 SiO_(g)와 함께 다음과 같은 반응이 일어날 수 있다.



따라서 이러한 예상 반응식의 고찰을 통해 Fig. 4의 시료에서 열중량감소가 980~1160°C의 높은 온도에서 완전히 종료된 것은 단순히 CaCO₃ 열분해에 따른 CO_{2(g)}의 발생에 의한 것뿐만 아니라 CO_(g) 등의 증기(fume) 발생에 의한 손실과 관계하는 것으로 예측되며, 출발조성 내에 xCaCO₃의 첨가량이 많아질수록 고온에서 이러한 CO_(g)의 탈카보네이트화 반응온도는 상승하게 된다. 따라서 각 시료의 TGA 분석결과 완전한 열중량 감소는 시료(A)에서 약 980°C, 그리고 시료(B)에서 약 1160°C에서 비로소 탈카보네이트화 반응이 완전하게 종료되는 것으로 예측할 수 있다.

결과적으로, TGA 분석결과 5ZrSiO_{4-x}CaCO₃ 혼합조성 내의 전반적인 열중량손실은 시료(a)와 시료(b)에서 각각 20.6% 및 35.7%로 나타났으며, 이를 통해 xCaCO₃의 첨가량이 많아질수록 고온에서 탈카보네이트화 반응이 더욱 활발히 일어남을 알 수 있다.

3.3. 결정상 분석(XRD)

5ZrSiO_{4-x}CaCO₃ 혼합조성의 열적분해 및 결정상의 형성 과정을 규명하기 위하여 시료는 120°C 및 1000~1300°C의 온도에서 3시간동안 열처리하였다. 열처리된 혼합조성의 분말을 균일하게 미세화시킨 후, X-선 회절법으로 혼합조성의 열적반응에 의해 형성되는 최종 화학적 결정상을 확인하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. X-선 회절 분석은 TG/DTA 분석결과와 함께 열처리 온도에 따른 ZrSiO₄과 CaCO₃ 혼합분말의 결정화에 대한 정보를 명확하게 확인할 수 있다. 전반적으로 출발 혼합조성의 최종 열처리 온도는 1300°C에서 거의 평형을 이룸을 확인할 수 있었으며, 5ZrSiO_{4-x}CaCO₃와 같이 출발 혼합조성비를 달리하였을 때 열처리 온도에 따라 형성되

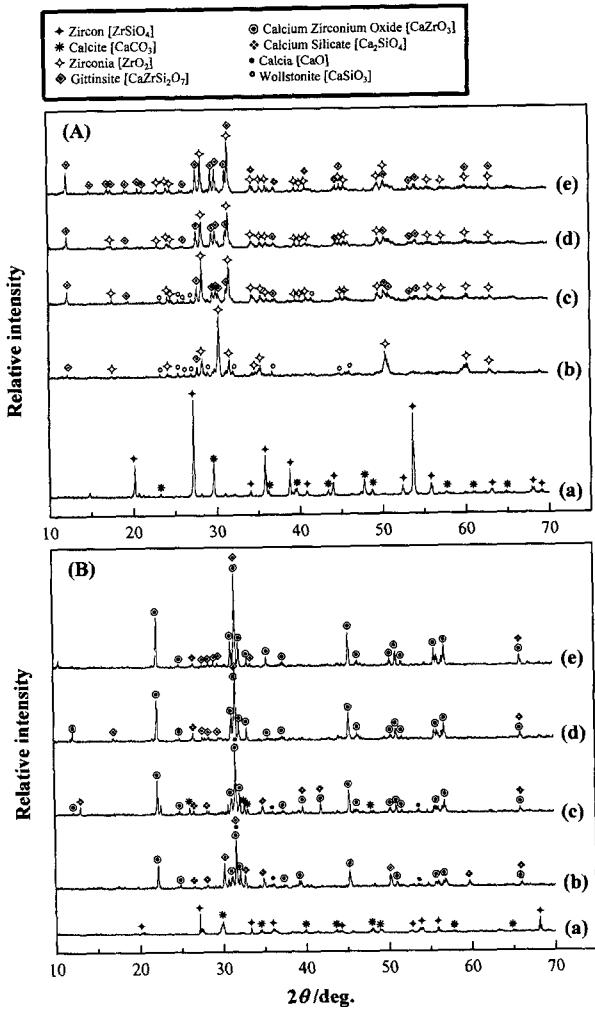


Fig. 5. XRD analysis of the samples heat-treated at different temperatures in (A) 5ZrSiO₄-7CaCO₃ and (B) 5ZrSiO₄-19CaCO₃ mixture: (a) 120°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C, (d) 1200°C, and (e) 1300°C.

는 최종 결정상은 서로 달리 나타남을 확인할 수 있다.

Fig. 5(A)의 경우 1000~1100°C의 열처리온도에서 m-ZrO₂(zirconia) 주 결정상과 CaSiO₃(wollstonite), CaZrSi₂O₇(gittinsite)의 결정화 유리상(crystallized glassy phase)이 혼재하고 있으며, 1200°C 이상의 열처리 온도에서는 CaSiO₃ 상은 존재하지 않았으며 m-ZrO₂ 주 결정상과, CaZrSi₂O₇ 그리고 Ca₂SiO₄(calcium silicate) 결정화 유리상이 혼재하고 있음을 확인할 수 있다. 한편, Fig. 5(B)의 경우 1000~1100°C의 열처리온도에서는 CaZrO₃(calcium zirconium oxide) 주 결정상과 Ca₂SiO₄, CaZrSi₂O₇의 결정화 유리상이 혼재하고 있으며, 그리고 소량의 미반응 CaCO₃ 결정상이 존재함을 확인할 수 있었다.

Fig. 4의 열분석 결과 (TG 분석)와 Fig. 5의 X선 회절 분석결과를 연계하여 보았을 때 5ZrSiO₄-7CaCO₃ 혼합조성인 시료 (A)의 X선 회절분석결과 1000~1100°C의 열처리온도에서는 CaCO₃ 결정상을 확인할 수 없었으나, 시료 (B)의 경우에는 1000~1100°C의 열처리온

도에서 소량의 CaCO₃ 결정상이 다른 유리 상(glassy phase)들과 함께 혼재하고 있음을 알 수 있다. 따라서 Fig. 5의 X선 회절 분석결과와 Fig. 4의 열분석 결과의 상호비교를 통해 CaCO₃의 완전한 열중량 감소온도가 높게 나타나는 이유는 앞에서 제안된 두 가지 메커니즘 중 첫 번째 것과 거의 일치하는 것으로 판단된다. 즉, 초기 복합성형체 내에 pH 조절에 의해 활성화된 CaCO_{3(s)}층은 열처리과정 중 과량의 저융점 유리질상을 쉽게 형성하게 되고, 이러한 과량의 유리질은 비활성화된 잔류 CaCO_{3(s)}를 일시적으로 고립화시키게 되어 유리질상에 의해 부분적으로 고립화된 비활성 CaCO_{3(s)}의 완전한 탈카보네이트반응을 위해 더 많은 소성시간 또는 소성온도가 요구되는 것으로 나타났다. 이러한 결과를 뒷받침 해 주는 근거는 Fig. 6에서 알 수 있다. Fig. 6의 시료는 5ZrSiO₄-19CaCO₃ 혼합조성을 1100°C에서 3시간 열처리한 시편의 파단면을 나타내는 것으로 CaCO₃입자들이 결정화 유리상 내에 존재하고 있으며 완전한 탈카보네이트반응이 일어나지 않았음을 보여준다. 즉, 잔류 CaCO₃입자들이 복합 결정화 유리상 내에 고립 (isolation)되어 있음을 확인할 수 있다.

X선 회절 분석결과, 5ZrSiO₄-xCaCO₃와 같이 출발 혼합조성비를 달리하였을 때 열처리 온도에 따라 형성되는 최종 결정상은 서로 달리 나타남을 확인할 수 있다. 즉, Fig. 5(A)인 5ZrSiO₄-7CaCO₃인 조성의 최종 주 결정상은 m-ZrO₂이며, Fig. 5(B)인 5ZrSiO₄-19CaCO₃ 조성에서의 주 결정상은 CaZrO₃로 CaCO₃의 첨가량이 최종 형성되는 결정상이 완전히 달라짐을 알 수 있다. 본 연구에서 출발 혼합조성비에 따라 형성되는 최종 결정상은 아래와 같이 간단히 나타낼 수 있다.

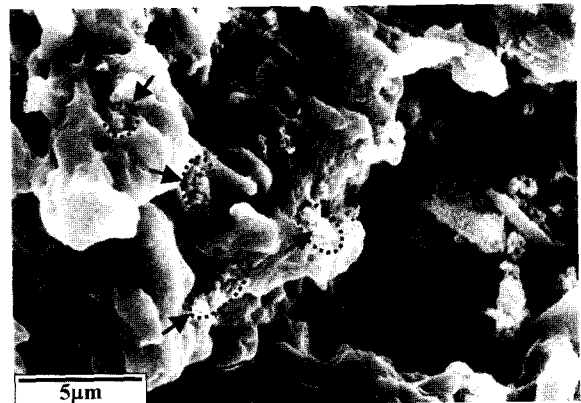
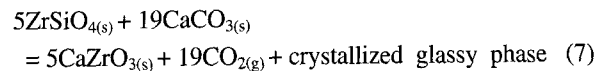
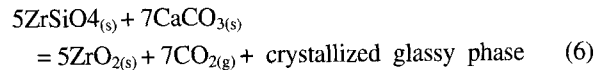


Fig. 6. SEM image of the fracture surface of sample (5ZrSiO₄-19CaCO₃) heat-treated at 1100°C for 3 hrs. Arrow indicates the residual CaCO₃ particles.

이는 CaCO_3 와 ZrSiO_4 과의 열적반응 중 CaO 와 ZrSiO_4 와의 경계면 사이에서 ZrSiO_4 상으로 확산되어지는 Ca^{2+} 의 함량에 따라 최종적으로 서로 다른 조성의 화합물을 형성하게 되는 것으로 사료된다.

3.3. 미세구조 및 형상 분석

$5\text{ZrSiO}_4\text{-}x\text{CaCO}_3$ 와 같이 출발 혼합조성비를 달리하였을 때 열처리 온도에 따라 형성되는 최종 결정상은 X-선 회절법에 의한 결정상 분석을 통하여 서로 달리 나타남을 Fig. 5에서 확인할 수 있었으며, 최종적으로 형성되는 주 결정상은 $x\text{CaCO}_3$ 의 첨가량에 따라 $m\text{-ZrO}_2$ 및 CaZrO_3 로 CaCO_3 의 첨가량이 최종 형성되는 결정상 형성에 직접적으로 관계함을 알 수 있었다. 이러한 열적 반응에 의해 형성되는 최종 결정상의 미세구조와 형상을 SEM으로 관찰하였으며, 화학적 성분분석을 EDX으로 고찰하였으며, 그 결과를 Fig. 7에서 나타내었다. Fig. 7(A)

의 조성성분은 $m\text{-ZrO}_2$ 결정상과 Ca-Zr-Si-O 의 조성으로 구성된 복합 결정화 유리상으로 이루어져 있으며, 구형을 갖는 약 $3\mu\text{m}$ 이하의 $m\text{-ZrO}_2$ 결정상이 결정화 유리상에 분산된 형태로 존재함을 확인할 수 있다. 한편, Fig. 7(B)의 조성성분은 구형을 갖는 약 $7\mu\text{m}$ 이하의 CaZrO_3 결정상과 그 입자를 둘러싸고 있는 복합 결정화 유리상으로 이루어져 있으며, Fig. 7(A) 조성과는 완전히 다른 결정상으로 존재함을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 5의 X-선 회절분석 결과와 일치함을 알 수 있다.

이와 함께, Fig. 8에서는 $x\text{CaCO}_3$ 의 첨가량에 따라 형성된 각 결정상의 성분분포를 확인하기 위해 열처리된 소결 시험편을 다이아몬드 페이스트(diamond paste)로 $1\mu\text{m}$ 까지 연마하여, O, Si, Zr, Ca 원소에 대한 이미지 맵핑(image mapping)을 실시하였다. 그 결과 Fig. 8(A) 시료에서 형성된 구형입자는 약 $3\mu\text{m}$ 이상의 Zr, O로 구성되어 있으며, 입자 주위는 Ca, Si, O 그리고 일부의 Zr

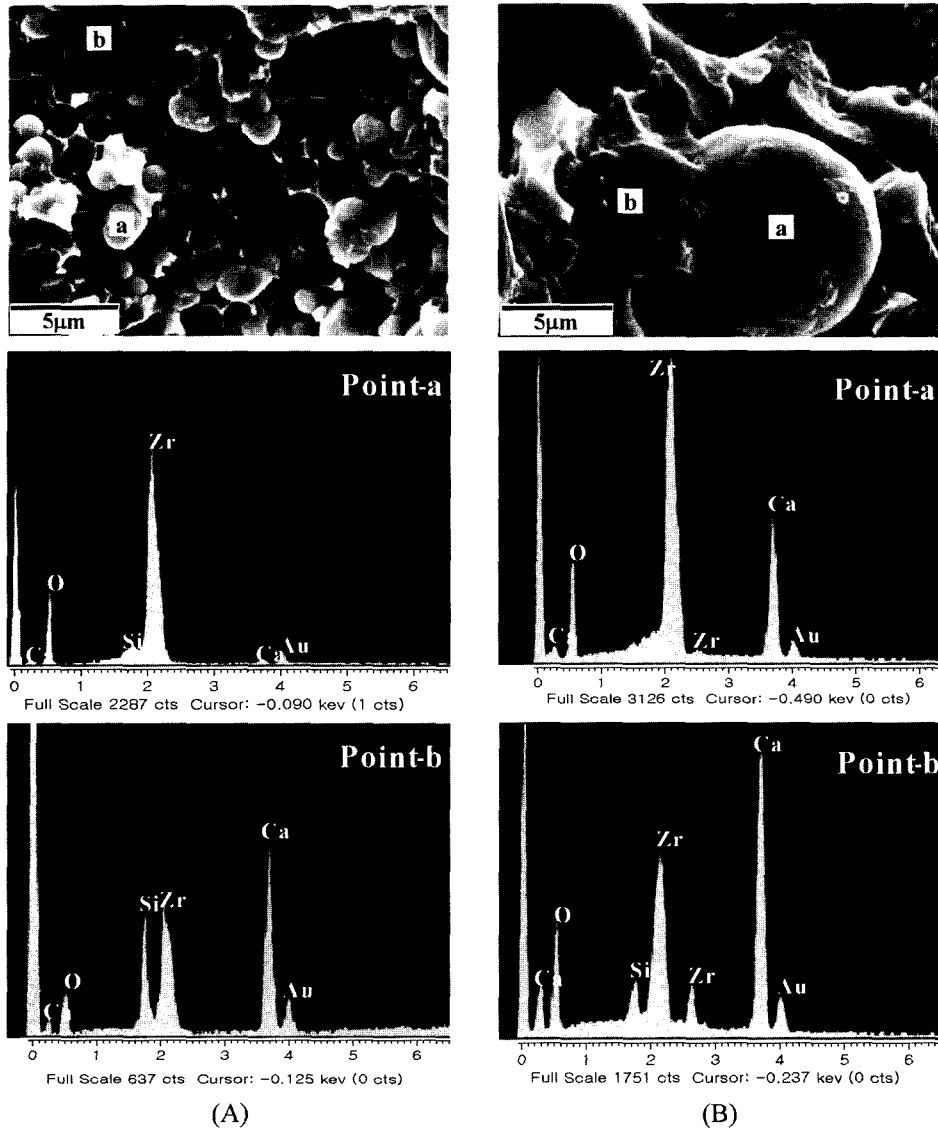


Fig. 7. SEM images and EDS spot analyses of the fracture surfaces of samples heat-treated at 1500°C for 3 hrs: (A) $5\text{ZrSiO}_4\text{-}7\text{CaCO}_3$ and (B) $5\text{ZrSiO}_4\text{-}19\text{CaCO}_3$.

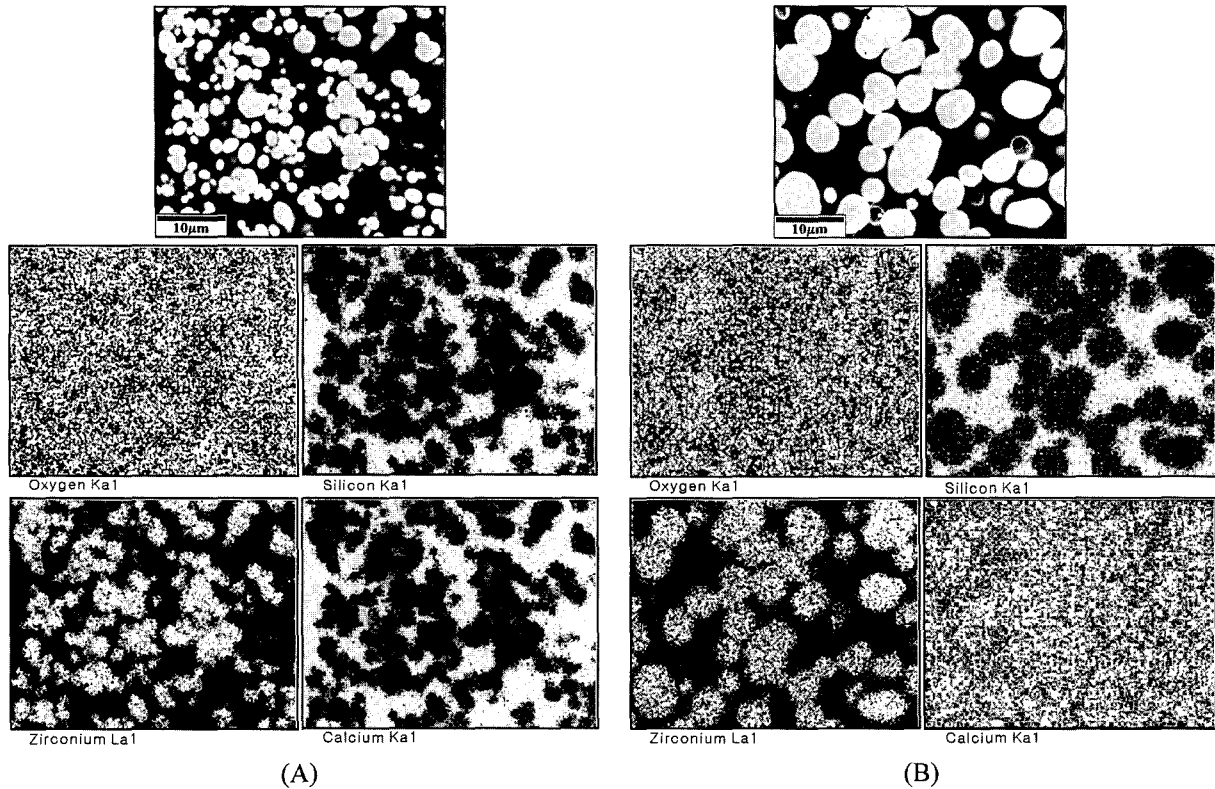


Fig. 8. SEM images and elemental distribution maps of samples heat-treated at 1500°C for 3 hrs: (A) 5ZrSiO₄-7CaCO₃ and (B) 5ZrSiO₄-19CaCO₃.

으로 구성된 복합 결정화 유리상임을 확인할 수 있다. 따라서 결정화 유리상에 분산된 구형입자는 *m*-ZrO₂ 결정상임을 알 수 있다. 또한 Fig. 8(B) 시료에서 약 7 μm 이상의 구형입자는 CaZrO₃ 결정상으로 확인되었다. 이러한 입자의 성분분포를 분석한 결과 Zr, O, 그리고 Ca로 구성되어 있음을 알 수 있으며, XRD 분석결과와 연계하여 보았을 때 이러한 구형입자는 CaZrO₃ 결정상임을 알 수 있다.

따라서, 5ZrSiO₄-xCaCO₃의 열적분해에 의한 유리상을 포함한 *m*-ZrO₂ 및 CaZrO₃ 등과 같은 열역학적으로 고온 안정상의 세라믹 복합체 형성은 xCaCO₃의 첨가량을 조절함으로써 제어 가능함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 ZrSiO₄-xCaCO₃ 혼합계에서 CaCO₃ 첨가량이 CaZrO₃와 *m*-ZrO₂의 합성 및 미세구조 변화에 미치는 영향에 대하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. ZrSiO₄-xCaCO₃의 혼합조성에 있어서 동일한 고형분량에 대한 xCaCO₃의 몰비의 증가는 다성분계 세라믹 슬립 내의 ZrSiO₄과 CaCO₃와의 표면전하와 비표면적 차이에 의해 적정 분산제 첨가량과 점도 값을 증가시켰다.
2. 열분석 결과, 5ZrSiO₄-xCaCO₃ 혼합조성 내의 전반적인 열중량 손실은 5ZrSiO₄-7CaCO₃와 5ZrSiO₄-19CaCO₃에서 각각 20.6% 및 35.7%로 나타났으며,

xCaCO₃의 첨가량이 많아질수록 탈카보네이트화 반응이 더욱 활발히 일어남을 알 수 있었다.

3. xCaCO₃의 열분해과정의 주 메커니즘은 초기 복합성형체 내에 pH 조절에 의해 활성화된 CaCO_{3(s)}층이 열처리과정 중 과량의 저융점 유리질상을 쉽게 형성하게 되고, 이러한 과량의 유리질은 비활성화된 잔류 CaCO_{3(s)}를 일시적으로 고립화시키게 되어 유리질 상에 의해 부분적으로 고립화된 비활성 CaCO_{3(s)}의 완전한 탈카보네이트 반응을 위해 더 많은 소성시간 또는 소성온도가 요구되는 것으로 나타났다.

4. X-선 회절 분석결과, 5ZrSiO₄-xCaCO₃와 같이 출발 혼합조성비를 달리하였을 때 최종적으로 형성되는 주 결정상은 xCaCO₃의 첨가량에 따라 5ZrSiO₄-7CaCO₃의 조성인 경우 최종 주 결정상은 복합 결정화 유리상을 포함한 *m*-ZrO₂였으며, 5ZrSiO₄-19CaCO₃ 조성에서의 주 결정상은 CaZrO₃로 나타났으며, CaCO₃의 첨가량이 최종 형성되는 결정상 형성에 직접적으로 관계함을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2002년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었으며 (KRF-2002-002-D00102), 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Nagayama, *Tetsu To Hagane*, **63**(10), 1643 (1997).
2. E. Yokoyama and H. Ooi, *Tetsu To Hagane*, **56**(6), 454 (1969).
3. E. Generali, G. Baldi, A.M. Ferrari, C. Leonelli, T. Manfredini, C. Siligardi and G.C. Pellacani, *Ceramica Informazione* No. 358, Faenza Editrice, Faenza (Italy), 1996, p. 16.
4. J.Z. Liang, C.Y. Tang, R.K.Y. Li and T.T. Wong, *Metals and Mater.*, **4**(4), 616 (1998).
5. S. Dash, M. Kamruddin, P.K. Ajikumar, A.K. Tyagi and B. Raj, *Thermochim. Acta.*, **363**, 129 (2000).
6. S. Hashimoto, A. Yamaguchi and S.I. Oya, *J. Cryst. Growth.*, **169**, 376 (1996).
7. R.S. Roth, J.R. Dnnis and H.F. McMurdie, *Phase Diagrams for Ceramists Vol 1.*, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio, 1993, p. 231.
8. M.H. Qureshi and N.H. Brett, *Science of Ceramics*, 4th Joint Meeting with The Netherlands Ceramic Society (1967), ed. M.H. Qureshi and N.H. Brett, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **67**, 205 (1968).
9. O. Gul'ko and R.A. Kordyuk, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **142**, 639-64 *Chem. Tech. Section. Transl.*, (1962) pp. 6-7.
10. J. W. Kim, J. E. Lee, Y. G. Jung, C.Y. Jo, J.H. Lee and U. Paik, *J. Mater. Res.*, **18**(1), 81 (2003).
11. A. Einstein, *Investigation on the theory of Brownian Motion*, Matheun Publisher, London 1986.
12. P.L. Fullman, *Measurement of particle sizes in opaque bodies. Tans AIME* **197** (1953) pp. 447-452.
13. A. Roosen and H.K. Bowen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(111), 970 (1998).
14. A.M. Mulokozi and E. Lugwisha, *Thermochim. Acta*, **194**, 375 (1992).
15. M. Maciejewski and J. Baldyaga, *Thermochim. Acta*, **92**, 105 (1985).
16. J.M. Criado and A. Ortega, *Thermochim. Acta*, **195**, 163 (1992).
17. D. Price, N. Fatemi, D. Dollimore and R. Whitehead, *Thermochim. Acta*, **94**, 313 (1985).
18. N.D. Topor, L.I. Tolokonnikova and B.M. Kadenatsi. *J. Thermal. Anal.*, **22**, 221 (1981).
19. J. Peric, R. Kristulovic, J. Ferie and M. Vacak, *Thermochim. Acta*, **207**, 245 (1992).
20. J.B. Dubrawski and B.M. England, *J. Thermal. Anal.*, **39**, 987 (1993).
21. Y. Wang and W.J. Thomson, *Thermochimica. Acta*, **225**, 383-390 (1995).
22. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann: *Int. to Ceramics*, 2'nd Ed., John Wiley & Sons (New York), Chapter 9.
23. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 2263 (1916).
24. B.O. Mysen, *Phase Diagrams for Ceramists*, National Institute of Standards and Technology, *The American Ceramic Soc.*, **8**, 188 (1990).
25. Y. Shi, X.X. Huang and D.S. Yen, *Ceram. Int.*, **23**(5), 457 (1997).
26. W.D. Keyser, R.L. Wollast, P. Hansen and G. Naessens, *International Symp. Reactivity Solids*, 5th, Munich (1964) pp. 658-666.
27. J. Ewing, D. Beruto and A.W. Searcy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 580 (1979).